Aus dem Physikalischen Institut der Universität Würzburg
Vorstand: Professor Dr. F. Harms.

Eine Neubestimmung der Dielektrizitätskonstanten von Eichflüssigkeiten.

INAUGURAL-DISSERTATION

verfaßt und der

HOHEN NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

der

BAYER. JULIUS - MAXIMILIANS - UNIVERSITÄT WÜRZBURG

zur

ERLANGUNG
DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN DOKTORWÜRDE

vorgelegt am 8. Februar 1938 von

Josef Raum

aus Würzburg.

1938

Druck von Gebrüder Memminger Würzburg

Referent: Prof. Dr. F. Harms.

Korreferent: Prof. Dr. H. Ott.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Februar 1938.

Zweck der Arbeit.

Die Messung einer Dielektrizitätskonstante (D.K.) wird bei beliebiger Meßmethode außerordentlich vereinfacht, wenn eine Substanz mit annähernd der gleichen D.K. zur Verfügung steht. Dann fallen alle Fehlerquellen weg, die daraus entspringen, daß die Kraftlinien nicht vollständig in dem zu untersuchenden Medium verlaufen. Bei dem Mangel an brauchbaren Substanzen mit größeren D.K. hat schon Drude[1]) sich zu Eichzwecken der Lösungen Benzol-, Aceton und Aceton-Wasser bedient, mit deren Hilfe man den ganzen Bereich der D.K. von etwa 2 bis 80 überstreichen kann.

Es schien wünschenswert die D.K. dieser Lösungen neu zu bestimmen, da sie bequem herzustellen sind und die nötige Reinigung der Ausgangssubstanzen einfach ist und leicht vorgenommen werden kann.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich nun mit Messungen bei Hörfrequenz in einer Brückenanordnung; untersucht wurden zunächst Benzol - Aceton - und Aceton - Wasser - Lösungen; nach Abschluß dieser Messungen wurden die Untersuchungen von W. Hackel [2]) an Dioxan-Wasserlösungen bekannt; sie wurden mit der gleichen Anordnung, die zum Messen der Benzol - Aceton - Wasser - Lösungen gedient hatte, wiederholt.

Prinzip der Methode.

Die Bestimmung der Flüssigkeits-D.K. aus Kapazitätsmessungen wurden im Gebiet der Hörfrequenz ausgeführt und zwar mit Hilfe einer Wheatstoneschen Brückenanordnung. Dieses Verfahren ist altbekannt. Ebenso bekannt sind die verschiedensten Brückenanordnungen, die im Laufe der Zeit von verschiedenen Verfassern entwickelt wurden. Unsere Brückenanordnung stimmt im Prinzip mit der bekannten Nernstbrücke [3]) überein. Wir nahmen dabei lediglich einige Abänderungen vor. Abb. 5 zeigt das Schaltbild der Brücke. Darin stellen C_1 und C_2 zwei Drehkondensatoren, R_3 und R_4 zwei genau gleiche Widerstände dar. Legt man nun einen Wechselstrom an die Brücke, dann herrscht in derselben Stromlosigkeit, wenn durch Gleichmachen der Kondensatoren die bekannten Brückenbedingungen erfüllt werden. Jede nun zu C_1 oder C_2 hinzugeschaltete Kapazität C_3 stört die Symmetrie der Brücke. Um wieder Stromlosigkeit hervorzurufen, ist eine Drehung an C_1 oder C_2 nötig. Diese Drehung, ausgedrückt in Skalenteilen oder Winkelgraden, gibt uns ein Maß für C_3. Schaltet man aber

---

[1]) P. Drude, Z. f. phys. Chemie, 23, S. 267—325, 1897.
[2]) W. Hackel u. M. Wien, Physik. Z. 38, 767—770, 1937.
[3]) W. Nernst, Z. S. phys. Ch. 14, 622, 1894.

C_3 nacheinander einmal parallel zu C_1, dann parallel zu C_2 und kompensiert in beiden Fällen an C_1, dann erhält man für C_3, die Gesamtkapazität der Brücke wurde ja um 2 C_3 vergrößert, den doppelten Ausschlag in C_1 Skalenteilen, und damit zugleich eine Erhöhung der Meßgenauigkeit. Die Bestimmung der D.K. einer Flüssigkeit geschieht so, daß man nacheinander die Kapazitäten des Kondensators C_3, vorausgesetzt ist natürlich dessen geeignete Konstruktion, mißt, der einmal mit Luft, dann mit einer Eichflüssigkeit bekannter D.K. und schließlich der Flüssigkeit unbekannter D.K. gefüllt wird. Aus den drei erhaltenen Kapazitätswerten und der Eichflüssigkeits-D.K. läßt sich dann leicht die gesuchte D.K. errechnen. Der erhaltene Wert ist aber zumeist durch verschiedene Zusatzkapazitäten — wie Kapazität der Zuleitungen usw. — verfälscht, die natürlich mit in die Rechnung eingehen. Zur Erzielung genauester Werte ist deren gesonderte Bestimmung unbedingt erforderlich. Da sie aber meist klein sind, ist ihre exakte Messung oder Berechnung schwierig. Aus diesem Grunde suchten wir ein Verfahren, bei dem diese störenden Nebenkapazitäten herausfallen mußten. Dies gelang uns auch und zwar dadurch, daß wir den Flüssigkeitskondensator selbst als Drehkondensator ausbildeten. Gleichzeitig schalteten wir den Flüssigkeitskondensator C_k stets parallel zu C_1. Diese Schaltung hielten wir bei allen Messungen ungeändert bei. Damit sparten wir eine Reihe von Zuleitungen und vermieden zugleich all die Störungen, die durch das wiederholte An- und Abschalten bedingt sind.

Selbstverständlich mußten bei der Konstruktion des genannten Flüssigkeitsdrehkondensators C_k verschiedene Bedingungen erfüllt werden. Zunächst einmal mußte er so konstruiert sein, daß nach Möglichkeit alle elektrischen Kraftlinien im eingefüllten Medium verliefen. Nur dann verhielten sich die gefundenen Kapazitäts-Werte genau proportional den entsprechenden D.K.-Werten. Diese Forderung wurde — die Meßergebnisse zeigten dies — zufriedenstellend erfüllt. Der Kondensator mußte weiter so bemessen sein, daß er, gefüllt mit Luft oder einer Flüssigkeit kleiner D.K. z. B. Benzol, eine große Drehung, d. h. eine große Lagenänderung der beweglichen Mittelelektrode gegenüber der festen Außenelektrode nötig machte, um eine meßbare Kapazitätsänderung an dem Vergleichskondensator C_1 zu erhalten. Auch diese Bedingung wurde einwandfrei erfüllt. Angenommen C_k war mit Benzol versehen, dann mußte, um an C_1 eine Kapazitätsänderung um $\approx$ 40 cm hervorzurufen, an C_k eine Drehung um $\approx$ 90 Skalenteile vorgenommen werden. Andrerseits ließen sich Flüssigkeiten großer D.K. z. B. Leitfähigkeitswasser noch leicht messen.

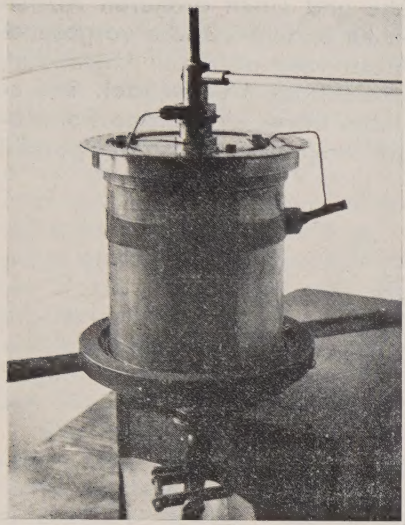


Abb. 1

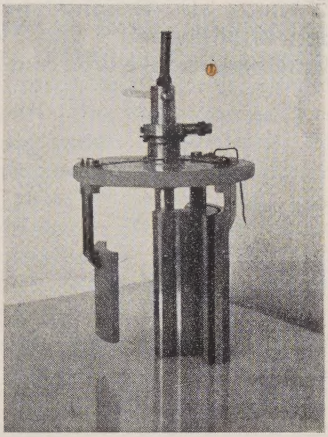


Abb. 2

Die Gesamtkapazität des Drehkondensators war — das möchte ich ausdrücklich betonen — natürlich wesentlich größer. Sie betrug beispielsweise mit Wasser als Dielektrikum einige 100 cm. Diese Gesamtkapazität spielte aber lediglich die Rolle einer Ballastkapazität, die bei den Messungen völlig herausfiel. Sie wurde vor jeder Messung durch zu C_2 parallel geschaltete Blockkondensatoren entsprechender Größe nahe kompensiert. Die genannten Forderungen genügten indes nicht. Daneben mußten alle Teile des Kondensators aus demselben Metall bestehen, d. h. seine Innenflächen müssen sämtlich mit einem Metallüberzug versehen sein, der von keiner der zu untersuchenden Flüssigkeiten angegriffen wird.

Die Abbildungen 1 und 2 geben das innere und äußere Bild des Flüssigkeitsdrehkondensators. Dabei zeigt Abb. 1 die Außenansicht, Abb. 2 das aus dem Gehäuse genommene Kondensatorsystem. Abb. 3 a und 3 b geben den Auf- und Seitenriß wieder. Sie enthalten gleichzeitig Angaben der Größenmaße in mm.

Das Kondensatorsystem war an einer Glasscheibe (Dicke 7,3 mm, Durchmesser 86 mm) befestigt; diese wiederum war auf den inneren Rand des Metallgehäuses gelagert. Die drehbare Mittelelektrode bildete die Fortsetzung einer 9,3 mm dicken Achse, die durch die Scheibe hindurchführte. Die Außenelektroden I und II waren ebenfalls in die Glasscheibe fest eingeschraubt. Ihre Lage blieb bei allen Messungen ungeändert. Außen-

elektrode II, die kleinere Ausmaße und einen größeren Abstand von der Mittelelektrode hatte, war für andere Zwecke vorgesehen; sie kam bei den vorliegenden Messungen nicht zur Anwendung. Es wurde also lediglich die Außenelektrode I verwendet. Die aus den Abbildungen 2 und 3 ersichtliche etwas eigenartige Form der Mittelelektrode wurde aus Gewichtsersparnisgründen so gewählt.

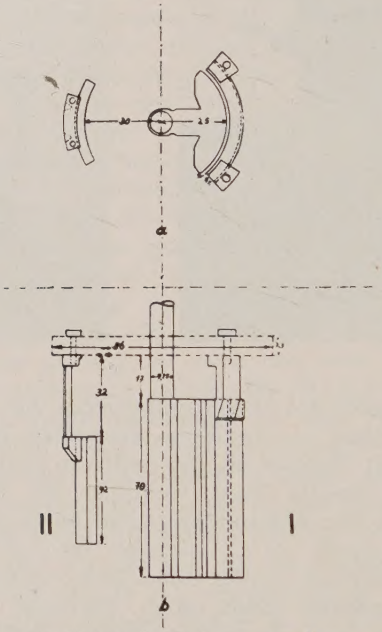


Abb. 3

Um die Elektrode möglichst leicht zu machen, wurde gegen die Achse hin überflüssiges Metall ausgespart. Die Außenelektroden I und II und das Kondensatorgehäuse waren durch dazwischengelötete Kupferfolien und -drähte miteinander verbunden und bildeten zusammen den Stator des Flüssigkeitsdrehkondensators, die Mittelelektrode stellte den Rotor dar. Die Glasplatte war noch mit einer freien Durchbohrung versehen, hier wurden die Flüssigkeiten eingefüllt und bei den Messungen ein Thermometer eingeführt. Auf den Rand des Gehäuses wurde ein Metallring aufgestülpt, in den eine Teilung von 0—360° eingraviert war. Am Rand der Scheibe war ein Strich eingeritzt. auf den stets der Teilstrich „0" eingestellt wurde. Der Boden des Kondensatorgehäuses war abschraubbar, damit das Gehäuse bei einer nötigen Reinigung leicht auseinandergenommen werden konnte. Die auf der Abb. 1 erkennbaren seitlichen Metallfortsätze dienten als Handgriffe zur

bequemen Aufschraubung des Dichtungsringes. Der Boden mündete in eine Röhre aus, durch die der Kondensator entleert wurde.

Der Kondensator C_k war aus Messing gearbeitet, sorgfältig poliert und schließlich elektrolytisch vernickelt. Nach der Vernickelung wurde er mehrmals mit destilliertem Wasser und anschließend mit reinem Benzol und reinem Alkohol ausgewaschen. Es wurden verschiedene Reinigungsverfahren probiert. Das im folgenden beschriebene Verfahren führte zu durchweg guten Ergebnissen: Ich kochte sämtliche Teile des Kondensators längere Zeit in destilliertem Wasser. Dann dämpfte ich ihn etwa ½ Stunde aus. Abschließend kochte ich ihn nochmals und zwar diesmal in reinem Leitfähigkeitswasser. Nach diesen Operationen ließ sich Leitfähigkeitswasser einwandfrei messen. Die Leitfähigkeit nahm erst nach Stunden um einen größeren Betrag zu.

Der Kondensator C_k wurde, nachdem die Flüssigkeit eingegossen war, auf einen bestimmten Skalenteil eingestellt. Ferner wurde die Leitfähigkeit der Flüssigkeit durch Verändern des entsprechenden (KCl) Widerstandes (siehe auch Beschreibung der Meßanordnung) sorgfältig kompensiert. Anschließend wurde der Drehkondensator C_1 so lange verändert, bis in der Brücke Stromlosigkeit herrschte (Tonminimum im Telefon!). Diese Kondensatorstellung wurde mehrmals, mindestens sechsmal, nachgeprüft. Dann wurde C_k auf einen anderen Skalenteil eingestellt. Es erfolgte erneute Kompensation der Leitfähigkeit und erneutes Drehen an C_1, bis das Telefon wieder Stromlosigkeit anzeigte. Dieser Vorgang wurde fortlaufend wiederholt. Dabei ging ich vom Maximalwert des Kondensators C_k zu immer kleineren Kapazitätswerten über. Mit anderen Worten: C_k wurde nacheinander etwa auf die Skalenteile 280 285 290 . . . . . 370 eingestellt. (Die Kapazität von C_k nahm mit wachsender Skalenzahl ab!) Die zugehörigen Vergleichswerte an C_1 waren etwa 2 4 6 8 10 . . . . . usw. Skalenteile. Dabei blieb die Gesamtkapazität der Brücke bei jeder Meßreihe ungeändert, denn im selben Maße, in dem die C_k-Kapazität verkleinert wurde, wurde die Kapazität des Kondensators C_1 vergrößert. Selbstverständlich mußte C_k vorher mit einer Flüssigkeit von möglichst genau bekannter D.K. geeicht werden. Als beste Bezugsgröße erwies sich reines Benzol. Dessen D.K. $\varepsilon_{18^0} = 2{,}283$ dürfte nach neuesten Meßergebnissen [4])[5]) wohl

[4]) W. Franz, Diss. Würzburg 1937 (noch nicht erschienen).

[5]) I. W. Williams, Phys. Zeit. XXIX, 204 (1928)
$\varepsilon = 2{,}282 \pm 0{,}001$ bei 25^0 C.
Hartshorn und Oliver, Proc. Roy. Soc. (A) 123, 664, 1929
$\varepsilon = 2{,}2915$ bei 15^0 C (auf Vakuum bezogen)
$\varepsilon_{18^0} = 2{,}2845$ (auf Luft bezogen).

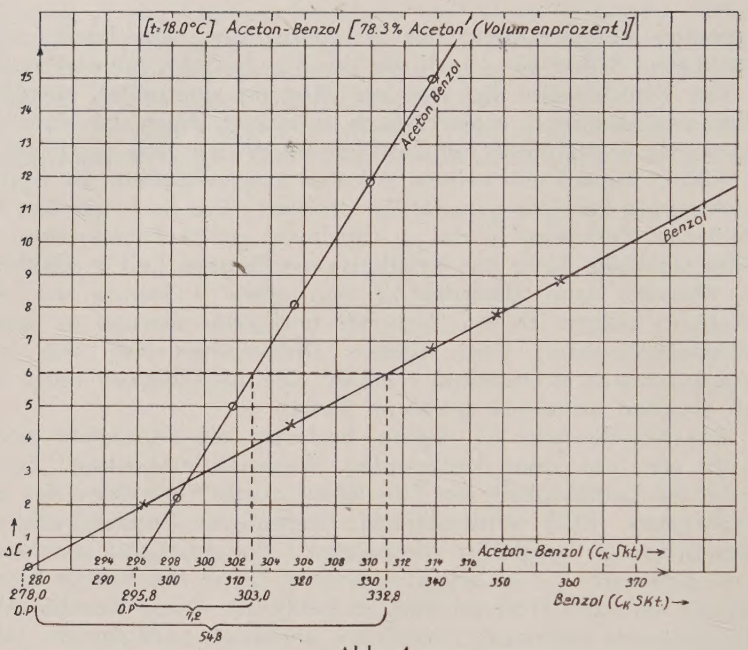


Abb. 4

Drehkondensator C_k.

mit Benzol			mit Aceton-Benzol (79,3 Vol.% Aceton)		
C_k Skt. (korrig.)	C_1 Skt.	$\triangle C_1$	$\triangle C_1$	C_1 Skt.	C_k Skt. (korrig.)
280.0	61.1_8	0	0	60.0	296.1
296.1	63.2_1	$2,0_3$	2.1_9	62.1_9	298.5
318.5_3	65.6_8	4.4	4.9_9	64.9_9	301.9_1
329.1_7	66.8	$5,6_2$	8.0_9	68.0_9	305.5_7
339.4_4	67.8_5	6.6_7	11.8_8	71.8_8	309.9_5
349.1_2	69.0_6	7.8_8	14.9_6	74.9_6	313.3_2
358.7	70.1	8.9_2			
369.9	71.1_8	10.0			

Tab. 1

R. W. Lunt und M. A. G. Rau, Proc. Roy. Soc. (A) 126, 213—230, 1930
$\varepsilon = 2{,}285$ bei 25 ° C.

H. W. Müller, Phys. Zeit. XXXIV, 689, 1933
$\varepsilon = 2{,}2820$ bei 20 ° C.

W. Franz, Diss. (Würzburg) 1937
$\varepsilon = 2{,}2834 \pm 0{,}001$ bei 18 ° C
(Dieser Wert wurde verwendet.)

Ablesungen aus Abb. 4

	Benzol		Aceton-Benzol		
$\triangle C_1$	C_k Skt. (korrig.)	$\triangle C_k$	$\triangle C_k$	C_k Skt. (korrig.)	ε (18 ° C)
0	278.0	0	0	295.8	—
1	287.3	9.3	1.2	297.0	—
2	296.3	18.3	2.4	298.2	17.4_2
2.6_8	302.5_1	24.5_1	3.2_1	299.0_1	17.4_3
3	305.5	27.5	3.6	299.4	17.4_3
4	314.5	36.5	4.8	300.6	17.4_0
5	323.7	45.7	6.0	301.8	17.4_0
6	332.8	54.8	7.2	303.0	17.4_1
7	342.0	64.0	8.4	304.2	17.4_0
8	351.0	73.0	9.6	305.4	17.3_9
9	360.3	82.3	10.8	306.6	17.4_1
10	369.5	91.5	12.0	307.8	17.4_2

Tab. 2

den größten Anspruch auf Absolutgenauigkeit machen. Zunächst füllte ich also C_k mit wasserfreiem Benzol. Diese Substanz war durch längeres Schütteln mit wasserfreiem $CuSO_4$ entwässert und wurde auch ständig über $CuSO_4$ stehend aufbewahrt. Zu fortlaufenden Skalenteilen von C_k wurden die zugehörigen Einstellungen von C_1 bestimmt. Danach wurde C_k mit der zu untersuchenden Lösung beschickt und damit dieselben Operationen vorgenommen. Die Lösungen riefen je nach ihrer D.K. eine entsprechende Kapazitätsvergrößerung von C_k hervor. Es genügten also mit steigender D.K. immer kleinere Einstellungen an C_k, um an C_1 denselben Endausschlag wie mit Benzolfüllung zu erzielen. Hatte ich z. B. mit Benzol für eine Änderung von C_k um $\triangle C_k(^1)$ Skalenteile, an C_1 eine entsprechende Änderung um $\triangle C_1$ Skalenteile erhalten, dann lag es auf der Hand, einfach den danach mit einer Lösung unbekannter D.K. versehenen Kondensator C_k solange abzugleichen, bis ich an C_1 denselben Ausschlag $\triangle C_1$ erreicht hätte. Dazu genügte in diesem Fall eine Drehung an C_k um $\triangle C_k(^2)$ Skalenteile. Aus $\triangle C_k(^1)$, $\triangle C_k(^2)$ und der D.K. des Benzols hätte sich dann leicht die gesuchte D.K. errechnen lassen. Trotzdem konnte dieses Verfahren und zwar aus Gründen der Leitfähigkeitskompensation nicht eingeschlagen werden. Es wäre mit zu großen Schwierigkeiten verbunden und obendrein äußerst umständlich gewesen.

Als wesentlich einfacher und vor allem zuverlässiger erwies sich eine graphische Auswertung, die an Hand der Abb. 4 erläutert werden soll. Es wurde z. B. mit reinem Benzol und einer Benzol-Aceton-Lösung je eine fortlaufende Meßreihe hergestellt. Die gemessenen Werte zeichnete ich in ein Koordinatensystem ein, als Abszissen die C_k-Skalenteile, als Ordinaten die entsprechenden $\triangle C_1$-Werte. Sämtliche Meßreihen ergaben Gerade, ein durchaus erwartetes Ergebnis. Tab. 1 gibt 2 Meßreihen wieder. Durch graphische Interpolation findet man aus Abb. 4 die den gleichen $\triangle C_1$-Werten entsprechenden $\triangle C_k$-Werte. So erhält man beispielsweise für den Schnittpunkt der Kurven bei

$\triangle C_1 = 2{,}68$ folgende Werte für $\triangle C_k$:

1.) $\triangle C_k$ Benzol $= 302.5_1 - 278.0 = 24{,}5_1$

2.) $\triangle C_k$ Ac/Be $= 299.0_1 - 295.8 = 3{,}2_1$

Daraus errechnet sich mittels der D.K. des Benzols $\varepsilon_{18} = 2.283$ die D.K. der Aceton-Benzol-Lösung, ebenfalls bei 18.0 ° C als

$$\text{Ac/Be: } \varepsilon = \frac{24.5_1 \cdot 2.283}{3.21} = 17.4_3$$

Denselben Wert bekam ich, wenn ich zu einer fortlaufenden Reihe von $\triangle C_1$ Skalenteilen die zugehörigen $\triangle C_k \binom{1}{2}$ Skalenteile bestimmte und hieraus ε ausrechnete. Tab. 2 diene hierfür als Beispiel.

Nach diesem Verfahren wurden sämtliche D.K.-Werte dieser Arbeit ermittelt. Damit nun einwandfreie Messungen hinreichender Genauigkeit erreicht werden konnten, mußten selbstverständlich gewisse Voraussetzungen erfüllt werden. So war es eine Grundforderung, unbedingt auf den gradlinigen Teilen der Kapazitätskurven sowohl des Kondensators C_1 als auch — und dies in erster Linie — des Flüssigkeitsdrehkondensators C_k zu arbeiten. Beide Kondensatoren mußten sorgfältig auskalibriert werden, eine zwar zeitraubende aber doch unbedingt nötige Arbeit; von deren peinlich genauer Ausführung hing natürlich in der Hauptsache die erzielbare Meßgenauigkeit ab.

Die Kondensatoren C_k und C_1 wurden also kalibriert. Im Prinzip verfuhr ich dabei genau so wie beim Kalibrieren von Kapillaren [6]). Die Kalibrierung wurde in der verwendeten Brücke selbst vorgenommen, die, wie ich eingangs erwähnte, aus den 4 Schaltelementen C_1, C_2, R_3, R_4 bestand (siehe Abb. 5).

---

[6]) Siehe: Kohlrausch.

Angenommen wir kalibrieren den Drehkondensator C_1 (annähernd 500 cm). Der zu kalibrierende Kapazitätsbereich war in g Skalenteile eingeteilt. C_1 wurde auf einen minimalen Kap.-Wert eingestellt und die Brücke auf Stromlosigkeit abgeglichen. Dann schaltete ich einen kleinen festen Kondensator c von $\approx$ 5 cm Kapazität parallel zu C_1. Durch Drehen an C_1 wurde erneut Stromlosigkeit hergestellt. Dazu war an C_1 eine Drehung um f Skalenteile nötig. Schließlich wurde c abgeschaltet und in der Brücke und zwar diesmal durch Verändern von C_2 Stromlosigkeit hervorgerufen. Diese Stellung von C_2 wurde ebenfalls abgelesen. C_2 war ein geeichter Präzisionskondensator „Seibt" ($\approx$ 500 cm). Sämtliche bisher geschilderten Operationen wurden nun so oft wiederholt, bis der ganze Kap.-Bereich überstrichen war. Es wurde also nacheinander fortgesetzt c // C_1 geschaltet, durch Änderung von C_1 Stromlosigkeit erzeugt, dann c abgeschaltet und wieder und zwar durch Drehen an C_2 Stromlosigkeit hergestellt. Dieses fortwährende Parallelschalten von c zu C_1 verursacht also nacheinander an C_1 eine Drehung um 0 bis f, f bis 2 f, usw. . . . . (n - l) f bis $n \cdot f = g$ Skalenteile. „c" nimmt dabei $f + \delta_1$; $f + \delta_2$ $f + \delta_3$; . . . . . $f + \delta_n$ Skalenteile ein. Die Größen δ sind kleine Zahlen, ausgedrückt in Skalenteilen und deren Bruchteilen. Nun waren n derartige Ablesungen zur vollständigen Kalibrierung des Kondensators C_1 über alle g Skalenteile erforderlich. Hierbei verursacht c im Mittel eine Änderung von C_1 um $f + h$ Skalenteile; zur Abkürzung sei $h = \frac{1}{n} \Sigma\delta$ gesetzt. Somit weichen die zwischen den Skalenteilen 0 und f, f und 2 f . . . . . (n - l) f und $n \cdot f = g$ abgegrenzten Kapazitäten vom Mittelwert ab und zwar sind sie um den Betrag $\delta_1 - h$, $\delta_2 - h$, ... $\delta_n - h$ größer als dieser. Um die richtige Zahl zu erhalten, muß zur Ablesung eine Größe hinzugefügt werden, die wir als Korrektion bezeichnen. Die Kapazitäts-(-Skalenteil)-Korrektionen der Intervalle 0 bis f, 0 bis 2 f, ... 0 bis $n \cdot f = g$ sind also gegeben durch $h - \delta_1$; $2h - \delta_1 - \delta_2$; $3h - \delta_1 - \delta_2 - \delta_3$ usw. . . . . $n \cdot h - \delta_1 - \delta_2 - \ldots - \delta_n = 0$. Diese Korrektionen werden unmittelbar den Teilstrichen f, 2 f usw. . . . . $n \cdot f = g$ zugeschrieben. Dabei kommt dem Teilstrich 0 ebenso dem Teilstrich g die Korrektion N u l l zu. Bezeichnet $\triangle_m$ bzw. $\triangle_{m-1}$ die Korrektion für den Teilstrich m · f bzw. (m - l) f; dann gilt:

$$\triangle_m = \triangle_{m-1} + h - \delta_m .$$

In dieser angegebenen Weise wurde die exakte Kalibrierung der beiden Kondensatoren C_1 und C_k vorgenommen. Infolge der kleinen Luftkapazität von C_k waren zu dessen völliger Kalibrierung

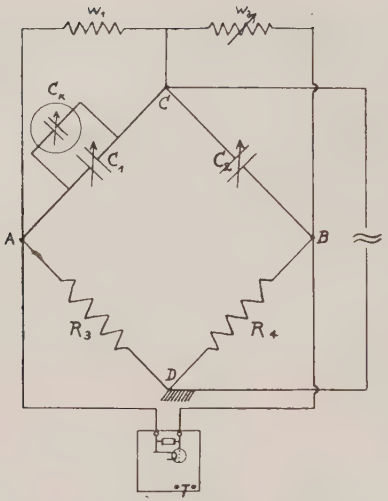


Abb. 5

(mit Luft als Zwischenmedium) nur wenige Einstellungen erforderlich. Um aber sicher zu gehen, wiederholte ich die Kalibrierung mit Benzolfüllung. In beiden Fällen berechnete ich die zu den einzelnen Skalenteilen nötigen Korrektionen. Dabei ergab sich eine erfreuliche Übereinstimmung beider Kalibrierungen, d. h. ich erhielt beim Kalibrieren sowohl mit Luft- als auch Benzolfüllung zu gleichen Skalenteilen gleiche Korrektionen.

Anordnung zur Messung von Dielektrizitätskonstanten bei Hörfrequenz.

Es wurde eine Wheatstonesche Brücke vom Nernsttyp verwendet. Ihr Schaltbild zeigt Abb. 5. Dabei befanden sich in den oberen Brückenzweigen zwei gute Rundfunkkondensatoren C_1 und C_2 von je 500 cm Kapazität. In den übrigen 2 Brückenzweigen waren die gleichen Widerstände R_3 und R_4 von je 1000 Ω in den Stromkreis geschaltet. C_k, der eingangs ausführlich beschriebene Flüssigkeitsdrehkondensator, befand sich stets parallel zu C_1. W_1 und W_2, zwei Flüssigkeitswiderstände, waren parallel zu $C_1 + C_k$ u. C_2 geschaltet. Die Widerstände bewährten sich gut. Man mußte nur auf eine sorgfältige Platinierung der Elektroden bedacht sein. Als Widerstandsflüssigkeit diente KCl-Lösung ($\approx \frac{1}{100}$ n). Der Brückenaufbau wurde möglichst symmetrisch gestaltet. Die Verbindungen zwischen den einzelnen Brückenteilen

bestanden aus ziemlich starren Kupferdrähten, um eine Lagenänderung der Brückenelemente gegeneinander zu verhindern. Auf gute Isolation wurde zur Vermeidung unerwünschter galvanischer Kopplungen besonders geachtet. Die Abstände zwischen den einzelnen Leitungen wurden genügend groß gehalten; so war es wahrscheinlich, daß die Auswirkung der womöglich in einem Zweig auftretenden elektrischen Streufelder auf Nachbarzweige ausgeschlossen werden konnten. Richtige Schirmung und Erdung ist bekanntlich in Wechselstrombrücken umso wichtiger, je höher die benutzte Frequenz ist. Obwohl ich nur mit einer Frequenz von etwa 1000 Htz arbeitete, achtete ich auf einwandfreie Erdung und Schirmung. Die Brücke selbst war im Punkte D geerdet. Die Handkapazität der Kondensatoren C_1 und C_2 wurde durch zwischen Kondensatoren und Montagebrett eingeführte geerdete Metallfolien beseitigt. Gleichzeitig wurden an sämtlichen Kondensatoren isolierte Handgriffe angebracht. Wie schon gesagt diente der Kondensator C_1 als Vergleichskondensator. An einer genauen 180 °-Teilung konnte seine jeweilige Einstellung abgelesen werden.

Alle Teile der Meßapparatur waren auf Glasplatten gelagert, also vom Tisch isoliert.

Als Stromquelle diente ein kleiner Induktor; der gelieferte Wechselstrom wurde in den Punkten C und D der Brücke zugeführt. Der Induktor lief, wenn er richtig einreguliert war, mit zufriedenstellender Gleichmäßigkeit. Die Brückenpunkte A und B waren mit den Eingangspolen eines aus einer Batterie gespeisten zweistufigen Niederfrequenzverstärkers verbunden, an dessen Ausgangspolen das Telefon angeschlossen war, mit dem beobachtet wurde. Batterie und Verstärker waren ebenfalls isoliert aufgestellt.

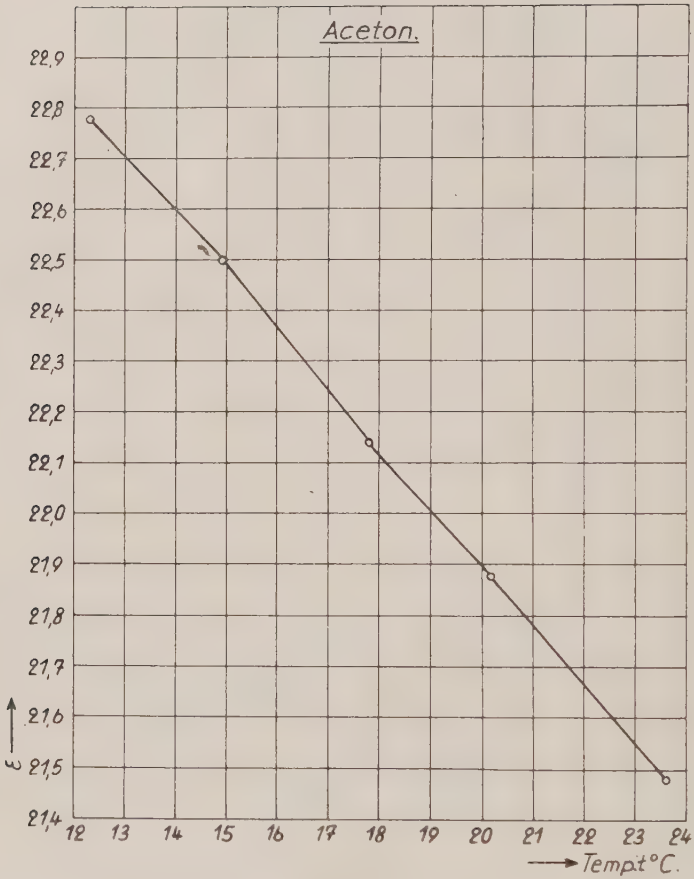


Abb. 6

Ergebnis.

Vor der Untersuchung der Aceton-Benzol-Wasser- und Dioxan-Wassergemische, wurde zunächst die D.K. der reinen Mischkomponenten mit Ausnahme des Benzols, also: Aceton, Wasser und Dioxan bestimmt.

1. Aceton.

Gemessen wurde Aceton pro analysi von Schering-Kahlbaum. Als Eichsubstanz diente dabei gut getrocknetes Benzol, als dessen D.K. der Wert ε 2,283 bei 18.0° C genommen wurde. Die

zuerst gemessene Acetonprobe ergab eine D.K. $\varepsilon = 22{,}42$. Nun lag die Vermutung nahe, daß diese D.K. des Acetons infolge einer wenn auch geringen Wasseraufnahme etwas zu groß war. Daher mußte das Aceton vor Beginn einer neuen Messung sorgfältig wasserfrei gemacht werden. Zu diesem Zweck wurde ein Teil des Acetons mit wasserfreiem $CuSO_4$ versetzt, längere Zeit geschüttelt und schließlich destilliert. Eine zweite Probe aber wurde zweimal von K_2CO_3 abdestilliert. Beide Trockenprozesse führten zum selben D.K.-Wert und zwar ergab sich bei 18.0 ° C für $\varepsilon = 22.12$; eine Kombination beider Trockenmethoden erbrachte wiederum dasselbe Ergebnis. Die Messungen bereiteten bei tadelloser Vernickelung des Flüssigkeitsdrehkondensators C_k keinerlei Schwierigkeiten. Fehler in der Vernickelung machen sich sehr bald durch eine Zunahme der Leitfähigkeit der Flüssigkeit bemerkbar, die eine genaue Messung verhindern. Bei guter Vernickelung aber ändert sich die Leitfähigkeit nur ganz unbedeutend im Verlaufe längerer Zeit. Die Leitfähigkeit des Acetons konnte ausgezeichnet kompensiert werden. Kapazitäts- und Widerstandsminimum waren durchweg sehr scharf; nur bei Erfüllung dieser Bedingungen wurde eine Messung überhaupt als einwandfrei angesehen. Die D.K. des Acetons wurde bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Tabelle 3 zeigt die erhaltenen Ergebnisse, die zugehörige graphische Darstellung gibt Abb. 6 wieder.

Temp. t ° C	ε (t)
17.8	22.1_4
12.3	22.7_9
14.9	22.5_0
20.2	21.8_8
23.6	21.4_8

Tab. 3

Daraus errechnet sich ein mittlerer Temperaturkoeffizient
$\triangle \varepsilon = -0.52\%$ (pro Grad Temperaturerhöhung)
$= -0.112$ (bez. auf t = 17.8 ° C).

2. Wasser.

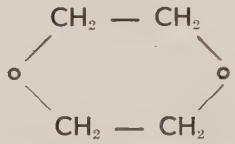
Die Messung des reinen Wassers nahm längere Zeit in Anspruch, da verschiedene Schwierigkeiten auftraten, die schon bei der Beschreibung des Flüssigkeitsdrehkondensators C_k ausführlich besprochen wurden, deren Wiederholung sich also an dieser Stelle erübrigt. Die Herstellung des reinen Wassers geschah nach einer Methode, wie sie ähnlich J. Kendall [7]) angewandt hat. Destil-

[7]) J. Kendall, Journ. Amer. Chem. Soc. 38/1480, 2460 — 1916 oder: Handb. d. Exp. Ph. (Wien-Harms) XII 1. Teil, Seite 58.

liertes Wasser wurde mit Neßlers-Reagens versetzt und dann nochmals destilliert. Diese Destillation wurde in Jenaer Glas ausgeführt. Durch eine einmalige Operation wurde leicht ein Leitfähigkeitswasser mit einer Leitfähigkeit $x \approx 1{,}5 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ erzielt. Diese Leitfähigkeit ließ sich noch gut kompensieren. Widerstands- und Kapazitätsminimum waren hinreichend scharf. Eine zweimalige sorgfältige Bestimmung der D.K. des reinen Wassers ergab bei $t = 18{,}0^{\circ}$ C

den Wert $= 80.8_0$

3. Dioxan.

Dioxan:  ist wie Benzol

eine dipolfreie Flüssigkeit und zeichnet sich gleichermaßen durch sehr geringe Leitfähigkeit aus. Daneben besitzt es den großen Vorzug, daß es sich mit Wasser in jedem Verhältnis mischen läßt. Aus diesem Grunde — es lassen sich mit Dioxan-Wasserlösungen D.K.-Werte zwischen 2,2 und 81 herstellen — werden diese Gemische wohl in der Zukunft als Eichflüssigkeiten immer mehr an Bedeutung gewinnen. Ich verwendete Dioxan — reinst — von Schering-Kahlbaum. Frisch aus der Vorratsflasche entnommen bekam ich als D.K. des Dioxans $\varepsilon = 2.23_7$ bei 18° C. Da in der Substanz Spuren von Wasser vermutet wurden, schüttelte ich sie längere Zeit mit wasserfreiem $CuSO_4$. Anschließend ließ ich Dioxan über demselben Trockenmittel einige Tage stehen. Eine erneute Bestimmung ergab bei der gleichen Temperatur

$$\varepsilon = 2.23_{6_7}$$

also keine merkliche Änderung.

Nach Abschluß der Untersuchung der reinen Substanzen Aceton, Wasser und Dioxan wurden eine Reihe von Aceton-Benzol-, Aceton-Wasser- und zuletzt Dioxan-Wasser-Lösungen hergestellt. Die Zusammenstellung geschah volumetrisch und zwar folgendermaßen: Ich fügte z. B. zu a ccm Aceton b ccm Benzol und berechnete daraus den in dieser angesetzten Lösung enthaltenen Prozentgehalt Aceton, ausgedrückt in Volumenprozent nach der einfachen Beziehung:

$$x\ \%\ \text{Ac.} = \frac{100 \cdot a}{a + b}$$

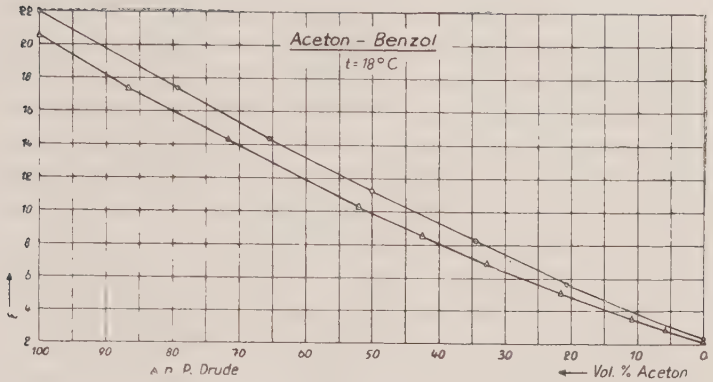


Abb. 7

1. Aceton - Benzol.

Aus Aceton (pro analysi), in der angegebenen Weise destilliert und aus reinem Benzol, das wochenlang über entwässertem $CuSO_4$ gestanden hatte, wurden eine Reihe von Gemischen hergestellt und zwar fortlaufend von 0—100 Volumenprozent Aceton. Die Lösungen waren bei Hörfrequenz vorzüglich meßbar; vor allem machte sich das dipollose Benzol infolge seiner äußerst geringen Leitfähigkeit angenehm bemerkbar. Alle Gemische wurden bei der gleichen Temperatur von 18 ° C gemessen. Selbstverständlich mußte hier wie bei allen Messungen auf gleiche Füllhöhe des Flüssigkeitsdrehkondensators C_k geachtet werden. Vor jeder Messung wurde das Gemisch im Kondensator mehrmals kräftig umgerührt, um überall die gleiche Temperatur zu bekommen. Tabelle 4 und Abb. 7 zeigen die D.K. von Aceton-Benzol-Lösungen in Abhängigkeit von den Volumenprozenten Aceton.

Aceton-Benzol

$t = 18^0$ C

Vol. % Aceton	ε
0 %	2.28_3
20.7	5.6_3
34.5	8.2_8
50.0	11.2_2
65.5	14.3_7
79.3	17.4_1
100	22.1_2

Tab. 4

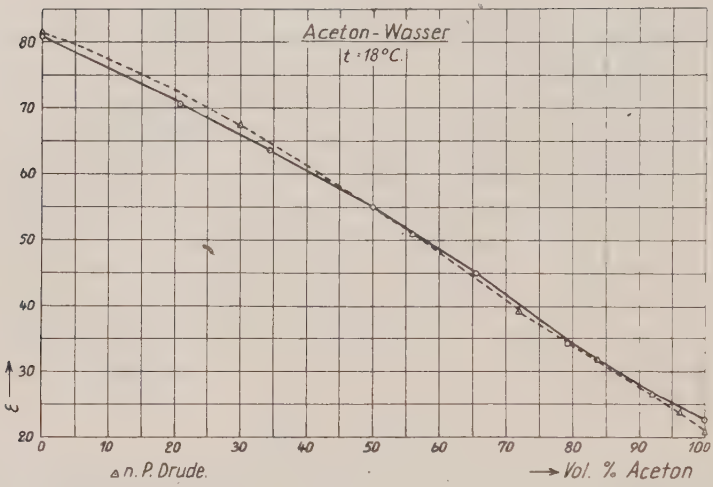


Abb. 8

2. Aceton-Wasser.

Die Messung dieser Gemische, die aus Aceton (pro analysi) und Leitfähigkeitswasser ($x \approx 1.5 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$) bestanden, gestaltete sich schon schwieriger. Besonders ihre Leitfähigkeit war wesentlich größer als bei Aceton-Benzol. Es ließen sich aber sowohl Widerstands- wie auch Kapazitätsminimum genügend scharf einstellen. Um ganz sicher zu gehen, wurde die D.K. dieser Meßreihe zweimal mit denselben Lösungen bestimmt. Als Resultat ergaben sich wieder die zuerst gemessenen Werte. Gemessen wurde ebenfalls bei 18°. Tabelle 5 und Abb. 8 geben eine Zusammenstellung der D.K.-Werte in Abhängigkeit von den Volumenprozenten Aceton wieder. In dieselben Abbildungen habe ich zugleich die von Drude gemessenen Werte umgerechnet in Volumenprozent und die Temperatur t = 18° C eingetragen. Diese Lösungen wurden bisher in erster Linie als Eichflüssigkeiten mit den Drude'schen Werten verwendet. Wie man sieht, ergeben sich Abweichungen, was wohl daran liegt, daß der Drude'sche Aceton-Wert $\varepsilon = 20.5$ bei 19° C ersichtlich zu klein ist. Schließlich hat Drude bei wesentlich höheren Frequenzen beobachtet, während meine Messung bei Nieder-(-Hör-)-Frequenz ausgeführt wurde.

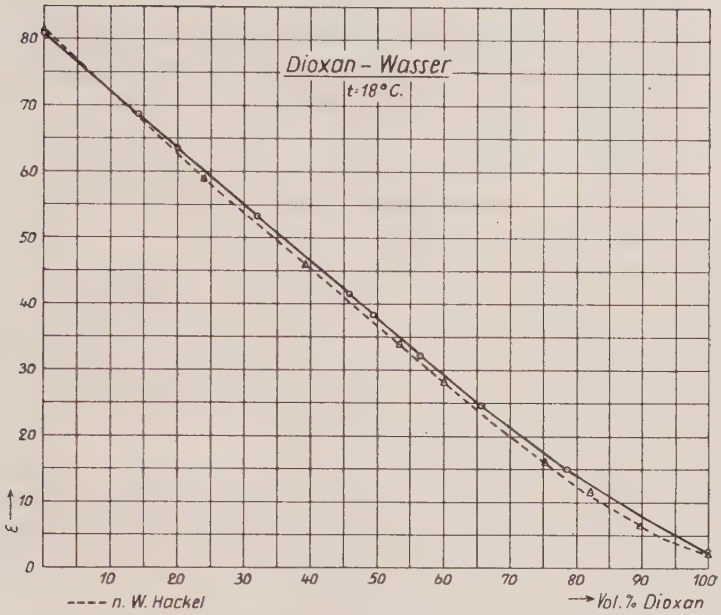


Abb. 9

Aceton-Wasser

t = 18 ° C

Vol. % Aceton	ε	
100 %	22.1_2	
79.3	34.4_7	
65.5	44.8_6	
50.0	54.8_4	
34.5	63.5	
20.7	70.6_4	
0	80.8_0	Tab. 5

3. Dioxan-Wasser.

Mit Dioxan — reinst — und Leitfähigkeitswasser wurde eine Reihe von Dioxan-Wasser-Gemischen hergestellt. Bei einem Überschuß an Dioxan waren die Gemische gut bei Hörfrequenz zu messen, bei höheren Wasserkonzentrationen machte sich der Einfluß des Wassers immer störender bemerkbar: Die Leitfähigkeit nahm mit steigendem Wassergehalt zu. Die stärker wasserhaltigen Gemische entsprachen hinsichtlich der Leitfähigkeit etwa den Aceton-Wasser-Gemischen. In den weitaus meisten Fällen kommt man bei D.K.-Bestimmungen mit diesen Gemischen als Eichflüssigkeiten aus, da man mit ihnen wie schon gesagt einen D.K.-Bereich

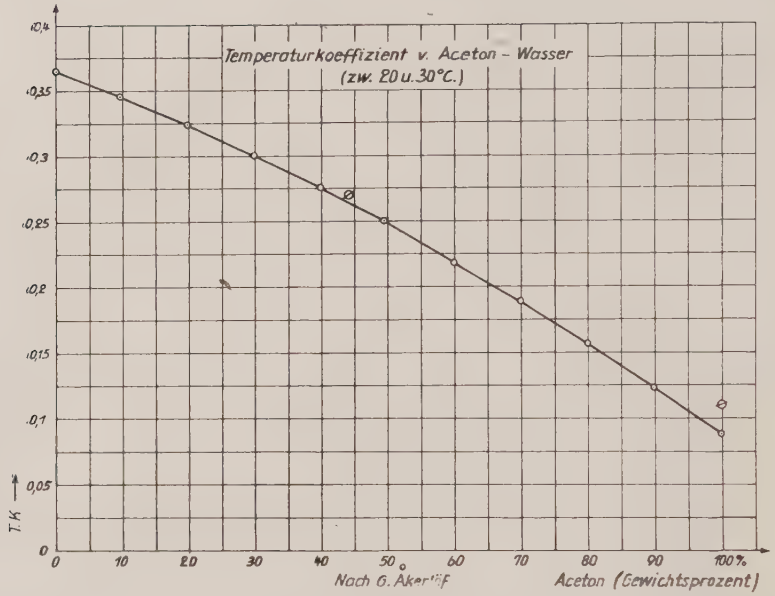


Abb. 10

zwischen 2.2 und 81 überstreichen kann. In der Tabelle 6 und Abb. 9 sind die D.K. der Dioxan-Wasser-Lösungen in Abhängigkeit von den darin enthaltenen Volumenprozenten Dioxan aufgetragen. Die Abb. 9 enthält zum Vergleich die Resultate von W. Hackel [8]), die den Anstoß zu diesen Untersuchungen gaben.

Dioxan-Wasser

$t = 18^0$ C

Vol. % Dioxan	ε
100 %	2.236
78.6	14.9_1
65.7	24.7_2
56.5	32.0_4
49.5	38.3_2
45.9	41.8_1
31.9	53.2_2
20.0	63.6_1
14.17	68.6
0	80.8_0

Tab. 6

Die Temperaturkoeffizienten (T.K.) der D.K.

In Tabelle 7 habe ich eine Reihe der wichtigsten Temperaturkoeffizienten zusammengestellt. Einige bestimmte ich selbst,

[8]) W. Hackel, a. a. O.

andere wieder sind aus Tabellen im Landolt-Börnstein bzw. aus Originalarbeiten anderer Verfasser entnommen. Die Kurven 10 und 11 stellen den Gang des T.K. mit den Gewichtsprozenten Aceton bzw. Dioxan dar. Diese Werte wurden aus zwei Arbeiten von G. Akerlöf [9]) und G. Åkerlöf u. O. Short [10]) errechnet. Für je

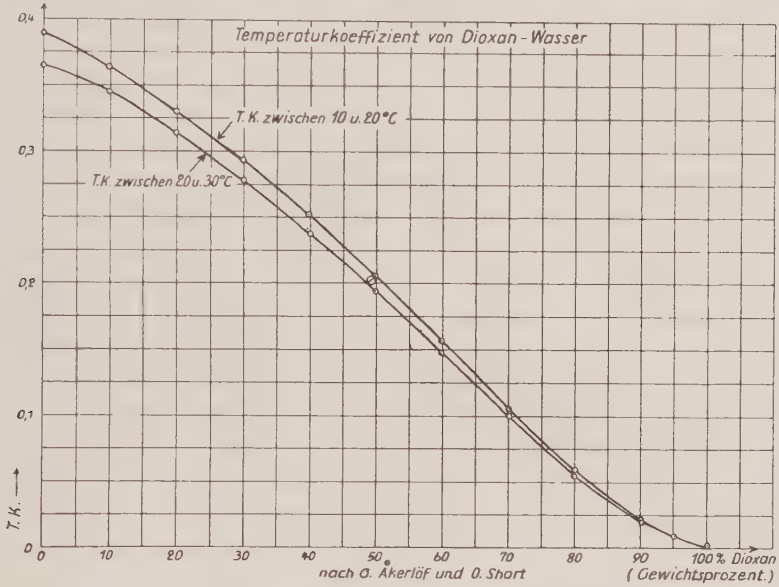


Abb. 11

einen Mittelwert prüfte ich diese Ergebnisse nach. Diese Punkte ⊖ sind in die Abb. 10 und 11 eingezeichnet. Bei Dioxan-Wasser ordnet sich mein Wert gut in die Åkerlöf'sche Reihe ein, nicht so bei Aceton-Wasser; in diesem Fall liegen meine Werte höher. Ich möchte aber betonen, daß Åkerlöf bei wesentlich höheren Frequenzen beobachtete. Die sonstigen in der Tabelle enthaltenen Werte wurden von verschiedenen Verfassern gemessen. Besonders über den T.K. des Wassers ist eine größere Arbeit von Lattey, Gattey und W. Davies erschienen, die zugleich einen ausführlichen Vergleich mit anderen Verfassern wiedergibt. Auch bei Benzol liegen zahlreiche Messungen vor, zwischen 15 und 25 ° C ergibt sich im Mittel ein T.K. von — 0,0018.

---

[9]) G. Åkerlöf, Journ. Chem. Soc. 54 / 4125—39 / 1932.

[10]) G. Åkerlöf u. Short, O. H., Journ. Chem. Soc. 58 / 1241—1243 / Nr. 7 / 1936.

Substanz	t °C	ε_t	Temperatur-koeffizient	Beobachter
			bez. auf 17.8°	
Aceton	17.8	22.1_4	— 0.118	
	12.3	22.7_9	— 0.124	Raum
	14.9	22.5_0	— 0.108	
	20.2	21.8_8	— 0.114	
	23.6	21.4_8		
			bez. auf 20°	
Dioxan	15	2.23_7	— 0.0004	
	20	2.23_5	— 0.0004	
	25	2.23_3	— 0.0004	H. Ulich u. W. Nespital
	30	2.23_1		Z. S. phys. Chemie (B) 16, 221—233, 1932
			bez. auf 18°	
Wasser	18	80.8_2	— 0.367	
	25	78.2_5	— 0.363	Lattey, Gattey u. W. Davies
	30	76.46_5		Phil. Mag. Vol. XII, 1019—25, 1931
Aceton-Benzol	18	11.3_2	bez auf 18°	
50 Vol. % Ac.	27.3	10.8_2	— 0.0430	Raum
Aceton-Wasser	20	56.00	bez. auf 20°	
40% Gew. p. Ac.	25	54.60	— 0.28	
			— 0.277	
	30	53.23		G. Åkerlöf
50% Gew. p. Ac.	20	49.5_2	— 0.260	
	25	48.2_2	— 0.253	
	30	46.9_9		
			bez. auf 18°	
Aceton-Wasser	18	54.8_4	— 0.27	
44,23 Gew. p. Ac.	27.3	52.3_8		Raum
Dioxan-Wasser	18.0	39.2_0		
49,2 Gew. p.			— 0.202	
Dioxan	27.3	37.3_2		Raum
Dioxan-Wasser	10	37.3_1	bez. auf 20°	
			— 0.206	
50 Gew. p. Dioxan	20	35.2_5	— 0.195	
	30	33.3_0		G. Åkerlöf u. Short, O. H.

Tab. 7

Prüfung der Methode.

Dazu wurde folgender Versuch unternommen: Es wurden mir 2 Gemische und zwar eine Aceton-Wasser- und eine Dioxan-Wasser-Lösung zusammengestellt. Damit führte ich eine Art „elektrischer" Analyse aus, d. h. ich bestimmte zunächst deren D.K. und las dann einfach aus den aufgenommenen Kurven 8 und 9 den zugehörigen Aceton- bzw. Dioxan-Gehalt (in Volumenprozent) ab. Nach den erhaltenen D.K.-Werten (55,0 bzw. 52,3) enthielt das Aceton-Wasser-Gemisch 49.8 Volumenprozent Aceton, die Dioxan-Wasser-Lösung hingegen 33.3 Vol.% Dioxan. Die genauen Werte waren im ersten Fall 50.0% Aceton und im zweiten Fall 33.3 Vol.% Dioxan. Der von mir bestimmte Wert weicht also bei Aceton-Wasser um 0.3% ab, während der Dioxan-Wasser-Wert genau mit dem wahren Wert übereinstimmt. Die Abweichung liegt innerhalb der Fehlergrenze, denn infolge der relativ großen (gegenüber Benzol oder Dioxan) Leitfähigkeit der Gemische ist die erzielte Meßgenauigkeit von weniger als 1% durchaus gut zu nennen.

Zum Schlusse füge ich eine Reihe von Ablesungen bei, die aus den Kurven 7, 8 und 9 gewonnen werden. Die Genauigkeit der Werte beträgt etwa 1%.

Aceton-Benzol:

Vol. % Aceton	ε
0	$2{,}28_5$
10	3,78
20	5,52
30	7,4
40	9,3
50	11,2
60	13,2
70	15,38
80	17,6
90	19.8_4
100	22,1

Aceton-Wasser:

Vol. % Aceton	ε
0	80,8
10	76,0
20	71,0
30	65,8
40	60,4
50	54,8
60	48,7
70	41,5
80	34,0
90	27,7
100	22,1

Dioxan-Wasser:

Vol. % Dioxan	ε
0	80,8
10	72,3
20	63,6
30	55,0
40	46,3
50	37,8
60	29,2
70	21,3
80	14,1
90	7,8
100	2,23

Zusammenfassung.

Mittels einer Brückenanordnung wurde die D.K. der als Eichflüssigkeiten brauchbaren Lösungen: Aceton-Benzol, Aceton-Wasser und Dioxan-Wasser bestimmt. Der bequemen Reproduzierbarkeit wegen wurden die Lösungen so hergestellt, daß **a** Volumina der einen Flüssigkeit mit **b** Volumina der andern gemischt wurden. Die aus den Kurven und Tabellen ablesbaren D.K. sind auf etwa 1% richtig.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Würzburg ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. F. Harms, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, möchte ich für seine immerwährende Unterstützung meinen tiefsten Dank aussprechen.

Lebenslauf.

Ich, Josef Raum, bin am 7. Oktober 1911 zu Würzburg geboren als Sohn des Monteurs Josef Raum (tödl. verunglückt im gleichen Jahre) und seiner Ehefrau Margarete, geb. Knöllinger. Zunächst besuchte ich die Volksschule, anschließend die Oberrealschule zu Würzburg, die ich im Jahre 1931 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Danach studierte ich an der Universität Würzburg Physik, Chemie und Mathematik, als Hauptfach Physik. Zuletzt beschäftigte ich mich im physikalischen Institut der Universität Würzburg mit der Abfassung vorliegender Dissertation, die ich Ende Januar 1938 abschloß. Im Februar legte ich die mündliche Prüfung ab. Seit 1. März 1938 bin ich in der Industrie tätig.